



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 00 310 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 04 B 35/628
C 04 B 35/58
C 04 B 35/56
C 04 B 35/583

⑲ Aktenzeichen: 198 00 310.2
⑳ Anmeldetag: 7. 1. 98
㉑ Offenlegungstag: 8. 7. 99

DE 198 00 310 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
González-Blanco, Juan, Dr., 50937 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Oberflächenbelegte, nichttoxische Keramiken
⑤⑦ Nichttoxische Keramiken aus BN oder aus der Gruppe der Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Elemente, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Si, Ge und Sn mit einer mittleren Primärteilchengröße von 0,1 bis 50 nm, deren Oberfläche mit wenigstens einer α -Aminosäure belegt ist.

DE 198 00 310 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft nichtoxidische Keramiken, deren Oberfläche mit wenigstens einer α -Aminosäure belegt ist, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Keramiksinterkörpern und -schichten.

5 Gemäß EP-A 650 945 sind bereits keramische Pulver beschrieben, die zur Herstellung von Keramiksinterkörpern und -schichten eingesetzt werden. Diese besitzen jedoch im Hinblick auf ihre verarbeitungstechnischen Eigenschaften wie beispielsweise der Redispersierbarkeit sowie den Produkteigenschaften daraus hergestellten Produkten noch einige Nachteile.

Verwendet man beispielsweise Suspensionen dieser keramischen Pulver, so weisen diese einen hohen Agglomerationsgrad der Primärpartikel auf, was hohe Sintertemperaturen erforderlich macht um die Formkörper ausreichend zu verdichten.

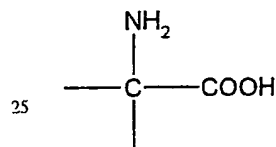
Es wurden nun nichtoxidische Keramiken aus BN sowie aus der Gruppe der Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Elemente Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Si, Ge und Sn mit einer mittleren Primärteilchengröße von 0,1 bis 50 nm gefunden, deren Oberfläche mit wenigstens einer α -Aminosäure belegt ist.

15 Unter Oberflächenbelegung versteht man, daß die α -Aminosäuren an der Keramikoberfläche chemisch oder physikalisch gebunden sind.

Als bevorzugte nichtoxidische Keramiken sind TiN, ZrN, TiC oder SiC, insbesondere TiN oder TiC zu nennen.

Bei den oberflächenbelegten, nichtoxidischen Keramiken handelt es sich vorzugsweise um Pulver.

Im Rahmen dieser Anmeldung wird unter einer α -Aminosäure eine Verbindung verstanden, die eine Aminogruppe und eine Carbonsäuregruppe am selben C-Atom gebunden trägt – also ein Strukturelement der Formel



enthält.

Die erfindungsgemäßen Keramiken sind in einer bevorzugten Ausführungsform mit aliphatischen α -Aminosäuren belegt. Besonders bevorzugt sind Arginin, Cystein, Ornithin, Citrullin, Lysin, Asparaginsäure und Asparagin, zu nennen.

Aber auch aromatische α -Aminosäuren wie beispielsweise Tyrosin, insbesondere L-Tyrosin sowie heterocyclische α -Aminosäuren sind vorteilhaft.

Im allgemeinen werden die L-Formen dieser Aminosäuren eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen die erfindungsgemäßen Keramiken eine Primärteilchengröße von 0,5 bis 30 nm.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Keramiken, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine nichtoxidische Keramik aus BN sowie aus der Gruppe der Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Elemente Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Si, Ge und Sn mit einer mittleren Primärteilchengröße von 0,1 bis 50 nm, in Wasser und/oder einem organischem Lösungsmittel bei einer Temperatur von 20 bis 150°C mit wenigstens einer α -Aminosäure behandelt und gegebenenfalls nach Filtration trocknet.

Eingesetzte nichtoxidische Keramik

Die mittlere Primärteilchengröße der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten nichtoxidischen Keramik kann mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt werden. Vorzugsweise beträgt sie 0,1 bis 50 nm, insbesondere 0,5 bis 30 nm. Die Primärteilchen der nichtoxidischen Keramiken besitzen vorzugsweise eine sphärische Struktur. Sie können auch in Form ihrer Agglomerate bzw. Aggregate vorliegen, wobei diese eine mittlere Teilchengröße von weniger als 500 nm, bevorzugt weniger als 150 nm besitzen.

Die einzusetzenden nichtoxidischen Keramiken können kristallin oder amorph sein, vorzugsweise kristallin. Sie können beispielsweise nach dem in US-A-5 472 477 (\triangle DE-A 4 214 719) beschriebenen Verfahren erhalten werden. Dabei wird bevorzugt das CVR-(chemical vapor reaction)Verfahren verwendet, womit sich Teilchen mit einer sehr engen Größenverteilung überkonformfrei und mit hoher Reinheit herstellen lassen.

Charakteristisch für die so hergestellten nichtoxidischen Keramiken, vorzugsweise in Form ihrer Pulver, ist das vollständige Fehlen von Einzelpartikeln (Primärpartikeln), die wesentlich größer als die Durchschnittspartikelgröße sind. So weisen die Pulver vorzugsweise weniger als 1% Einzelpartikel auf, die mehr als 20% von der mittleren Partikelgröße abweichen; Teilchen die mehr als 50% abweichen, sind praktisch nicht vorhanden.

Die in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten nichtoxidischen Keramiken können entweder in Form ihrer Primärpartikel, Agglomerate bzw. Aggregate von Primärpartikeln oder Mischungen der beiden vorliegen. Als Agglomerate bzw. Aggregate seien Teilchen verstanden, in denen mehrere Primärteilchen über van-der-Waals-Kräfte miteinander in Wechselwirkung stehen, oder in denen die Primärteilchen durch Oberflächenreaktion oder "Versinterung" während des Herstellungsverfahrens miteinander verbunden sind.

Die eingesetzten nichtoxidischen Keramiken können äußerst geringe Sauerstoffgehalte von weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff, vorzugsweise < 1%, besonders bevorzugt < 0,1% aufweisen.

Charakteristisch weiterhin ist ihre hohe Reinheit und Oberflächenreinheit. Bedingt durch das Herstellungsverfahren können die einzusetzenden nichtoxidischen Keramiken sehr luftempfindlich oder sogar pyrophor sein. Um diese Eigenschaft zu beseitigen, können die nichtoxidischen Keramiken vor dem Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren in definierter Weise durch Beaufschlagung mit Gas/Dampfgemischen oberflächenmodifiziert bzw. oxidiert oder passiviert werden.

Besonders bevorzugt werden in das erfindungsgemäße Verfahren solche nichtoxidischen Keramiken eingesetzt, die einen Gehalt an $-O^{\ominus}NH_4^{\oplus}$ -Gruppen von 50 bis 1000, vorzugsweise von 50 bis 500, insbesondere 100 bis 500 $\mu\text{eq/g}$ nichtoxidischer Keramik aufweisen.

Die Erfindung betrifft daher weiterhin nichtoxidische Keramiken aus BN sowie aus der Gruppe der Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Elemente Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Si, Ge und Sn mit einer mittleren Primärteilchengröße von 0,1 bis 50 nm, die einen Gehalt an $-O^{\ominus}NH_4^{\oplus}$ -Gruppen von 50 bis 1000 $\mu\text{eq/g}$ nichtoxidischer Keramik aufweisen.

Die NH_4^{\oplus} -Gruppen befinden sich vorzugsweise auf der Oberfläche der Keramiken.

Die erfindungsgemäßen Keramiken, d. h. sowohl die $-O^{\ominus}NH_4^{\oplus}$ -Gruppen-haltigen als auch die α -Aminosäure-haltigen, besitzen außerdem bevorzugt einen Cl-Gehalt von kleiner 1 Atom-%, bezogen auf alle Atome, die sich in einer 5 nm dicken Oberflächenschicht der Keramikteilchen befinden.

Eine entsprechend dicke äußere Teilchenschicht kann beispielsweise mittels ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) untersucht werden, insbesondere nach dem XPS-Verfahren (X-ray photoelectron spectroscopy).

Die $-O^{\ominus}NH_4^{\oplus}$ -Gruppen können beispielsweise durch Reaktion von -OH-Gruppen auf der Keramikoberfläche mit wäßrigem Ammoniak hergestellt werden. Wobei die -OH-Gruppen ihrerseits beispielsweise durch Oxidation bzw. Passivierung mit sauerstoffhaltigen Gasen der nach dem CVR-Verfahren hergestellten Keramikteilchen erhalten werden können. Dadurch entsteht eine monomolekulare Oxidschicht auf der Keramikoberfläche, welche Hydroxygruppen ausweist. Die Anzahl der -OH-Gruppen kann beispielsweise durch konduktometrische Titration ermittelt werden. Die Anzahl der OH-Gruppen liegt beispielsweise für ein nach dem CVR-Verfahren erhaltenes TiN-Teilchen bei etwa 300 $\mu\text{eq/g}$ Keramik und entsprechend groß ist die $-O^{\ominus}NH_4^{\oplus}$ -Menge nach der Ammoniak-Behandlung.

Die Erfindung betrifft daher weiterhin ein Verfahren zur Herstellung $-O^{\ominus}NH_4^{\oplus}$ -gruppenhaltiger Keramiken, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man wenigstens eine nichtoxidische Keramik aus BN sowie aus der Gruppe der Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Elemente Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Si, Ge und Sn mit einer mittleren Primärteilchengröße von 0,1 bis 50 nm, mit einer wäßrigen NH_3 -Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 150°C, gegebenenfalls unter Druck, behandelt.

Die für diese Behandlung eingesetzten Keramiken sind vorzugsweise nach dem CVR-Verfahren, beispielsweise analog zu dem in US-A 5 472 477 beschriebenen Verfahren, erhalten worden.

Beim CVR-Verfahren werden gasförmige Edukte, beispielsweise $TiCl_4$ und NH_3 für die TiN-Herstellung, in einem Reaktor umgesetzt. Die Produkte entstehen unter vorzugsweise Ausschluß von Wandreaktionen. Besonders vorteilhaft ist die Verfahrensdurchführung in einem Rohrreaktor unter laminarer Durchströmung von Edukten und Produkten.

Die Edukte werden dabei im allgemeinen in koaxialen Teilströmen in den Reaktor eingebracht. Zu deren Durchmischung ist bevorzugt ein Störkörper in die sonst streng laminare Strömung eingebaut; damit wird eine in Intensität und Aufweitung definierte Karmansche Wirbelstraße erzeugt, in der die Durchmischung stattfindet.

Um die energetisch stark bevorzugte Abscheidung der Reaktionsteilnehmer an der Reaktorwand zu verhindern, wird bevorzugt das Reaktionsmedium durch eine Inertgasschicht abgeschirmt.

Die NH_3 -Behandlung erfolgt vorzugsweise in einer 5–50 gew.-%igen wäßrigen NH_3 -Lösung. Besonders bevorzugt erfolgt sie bei einer Temperatur von 40–120°C.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieser NH_3 -Behandlung wird die behandelte Keramik abfiltriert, gegebenenfalls mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet.

Als Trocknungsverfahren kommen grundsätzlich alle solchen in Frage, mit denen Wasser entfernt werden kann. Beispielsweise ist dies mit nachfolgenden Apparaturen möglich: Wirbelbettrockner, Schaufeltrockner, Sprühtrockner, Trockenschrank sowie Vakuumtrockner.

Die Erfindung betrifft daher auch die nach diesem NH_3 -Behandlungsverfahren erhältlichen nichtoxidischen Keramiken, vorzugsweise in Form ihrer Pulver.

Sofern das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der α -Aminosäure belegten Keramiken in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgt, sind als geeignete organische Lösungsmittel zu nennen: aliphatische C_1 - C_4 -Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutanol oder tert.-Butanol, aliphatische Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Diacetonalkohol, Polyole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Trimethylolpropan, Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 bis 4000, vorzugsweise 400 bis 1500 g/mol oder Glycerin, Monohydroxyether, vorzugsweise Monohydroxyalkylether, besonders bevorzugt Mono- C_1 - C_4 -alkylglykolether wie Ethylenglykolmonoalkyl-, -monoethyl-, -diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether. Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Thiodiglykol, Triethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, ferner 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Ethyl-pyrrolidon, N-Vinyl-pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-imidazolidon, Dimethylacetamid sowie Dimethylformamid. Es kommen auch Gemische der erwähnten Lösungsmittel in Betracht.

Bevorzugt erfolgt das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von 60°C bis zum Siedepunkt des jeweils verwendeten Lösungsmittelsystems bei Normaldruck. Besonders bevorzugt wird unter Rückfluß gearbeitet. Bei höheren Temperaturen kann das Verfahren auch unter Anlegen eines äußeren Druckes durchgeführt werden, insbesondere 2 bis 10 bar.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in Wasser oder wäßrigen Lösungsmittelgemischen durchgeführt.

Vor oder während des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch eine Naßmahlung der einzusetzenden Keramik zusammen mit wenigstens einem Teil der α -Aminosäure, beispielsweise an einer 2-Walzenmahlvorrichtung, erfolgen. Dabei wird im allgemeinen die einzusetzende Keramik in Pulverform oder in Form des wasserfeuchten Preßkuchens zusammen mit einem Teil der α -Aminosäure und Wasser, vorzugsweise deionisiertem Wasser, zu einer homogenen Mahlsuspension beispielsweise mittels Rührwerksbütte, Dissolver und ähnlichen Aggregaten gegebenenfalls nach einer Vorkleinerung angeschlagen (d. h. eingebracht und homogenisiert).

Die Mahlsuspension kann außerdem Anteile niedrigsiedender Lösungsmittel (Siedepunkt < 150°C) enthalten, die im Verlauf einer sich gegebenenfalls anschließenden Feinmahlung durch Verdampfung ausgetragen werden können. Sie

kann aber auch Anteile höhersiedender Lösungsmittel oder weiterer Zusätze, z. B. Mahlhilfs-, Entschäumungs- oder Benetzungsmittel, enthalten.

Die Naßzerkleinerung der einzusetzenden Keramiken umfaßt sowohl die Vorzerkleinerung als auch die Feinmahlung. Vorzugsweise liegt die Suspensionskonzentration dabei oberhalb der gewünschten Konzentration der fertigen Präparation. Die gewünschte Feststoff-Endkonzentration wird vorzugsweise im Anschluß an die Naßzerkleinerung eingestellt. Im Anschluß an die Vorzerkleinerung erfolgt eine Mahlung auf die gewünschte Partikelfeinverteilung. Für diese Mahlung kommen Aggregate wie z. B. Knetter, Walzenstühle, Knetschnecken, Kugelmøhlen, Rotor-Stator-Møhlen, Dissolver, Korundscheibemøhlen, Schwingmøhlen und insbesondere schnellaufende, kontinuierlich oder diskontinuierlich beschickte Røhrwerkskugelmøhlen mit Mahlkørpern mit einem Durchmesser von 0,1 bis 2 mm in Frage. Die Mahlkørper können dabei aus Glas, Keramik oder Metall, z. B. Stahl sein. Die Mahltemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 150°C, in der Regel jedoch bei Raumtemperatur, gegebenenfalls unterhalb des Trøbungspunktes der gegebenenfalls zusätzlich eingesetzten grenzflähenaktiven Verbindungen als Dispergiermittel (Mahlhilfsmittel).

Die α -Aminosäure wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Keramik verwendet. Besonders bevorzugt ist eine Menge von 1 bis 10 Gew.-%.

Gegebenenfalls überschüssige α -Aminosäure kann beispielsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Filtration von der oberflähenbelegten Keramik abgetrennt werden.

Überschüssige α -Aminosäure kann weiterhin beispielsweise durch Zentrifugation der Suspension und anschließendes Abdekantieren des Überstandes abgetrennt werden. Ebenso kommen Membran- oder Microfiltrationsverfahren in Betracht.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen noch feuchten, d. h. wasser- oder lösungsmittelfeuchten oberflähenbelegten Keramiken werden anschließend getrocknet. Bevorzugt verwendet man dabei Trocknungstemperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere 50–120°C, wobei auch das Anlegen von Vakuum von Vorteil sein kann.

Die Trocknung erfolgt im allgemeinen unter Verwendung der üblichen Trocknungsapparaturen wie Schaufeltrockner, Trockenschränke, Sprøhtrockner, Wirbelbettrockner usw. Der Restwassergehalt nach dem Trocknen beträgt vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf die Keramik.

Die so erhaltene erfindungsgemäße oberflähenbelegte Keramik liegt vorzugsweise als Pulver vor.

Die erfindungsgemäße Keramik wird vorzugsweise in Form ihrer wäßrigen oder lösungsmittelhaltigen Suspension, beispielsweise für die Herstellung von keramischen Kompositwerkstoffen aus nichtoxidischen und/oder oxidischen Komponenten eingesetzt. Auch zur Herstellung von metallischen Kompositwerkstoffen können die Suspensionen verwendet werden.

Die Erfindung betrifft daher weiterhin Suspensionen, enthaltend die erfindungsgemäße, oberflähenbelegte Keramik und Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen enthalten vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Suspension, der erfindungsgemäßen α -Aminosäure belegten Keramik, 50 bis 95, insbesondere 65 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Suspension, Wasser und/oder organisches Lösungsmittel sowie gegebenenfalls weitere Zusätze.

Als weitere Zusätze kommen beispielsweise kationische, anionische, amphotere und/oder nichtionische Dispergiermittel in Frage, beispielsweise solche, die im Verzeichnis "Surfactants Europa, A Directory of Surface Active Agents available in Europe (Edited by Gordon Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1995) aufgeföhrt werden sowie pH-Regler wie NaOH, Ammoniak, Aminomethylpropanol und N,N-Dimethylaminoethanol.

Besonders bevorzugt sind wäßrige Suspensionen der erfindungsgemäßen Keramiken, vorzugsweise solche mit einem pH-Wert von 7–10, insbesondere 8–9. Diese wäßrigen Suspensionen eignen sich insbesondere zur Herstellung von Grünkørpern, vorzugsweise nach dem Schlickergußverfahren sowie von Schichten. Diese Grünkørper können anschließend zu Kompositwerkstoffen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften gesintert werden.

Mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Suspensionen können auch Schichten, beispielsweise durch Tauchen oder Rakeln hergestellt werden. Die so hergestellten Schichten können beispielsweise den Verschleißschutz von Metallen, Keramiken, Schneid-, Bohr- und Fräßwerkstoffen verbessern. Weiterhin sind dadurch verbesserte Korrosionsschichten erreichbar.

Die lösemittelhaltigen Suspensionen werden vorzugsweise zum Pigmentieren von Kunststoffen eingesetzt.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäße, mit α -Aminosäure oberflähenbelegte Keramik, vorzugsweise in Form ihres Pulvers, in Wasser und/oder einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln suspendiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt das Dispergieren in Wasser, vorzugsweise bei einem pH-Wert von 7–10, insbesondere in Gegenwart von NH_3 . Bevorzugt erfolgt die Dispergierung unter Verwendung der üblichen Apparaturen wie beispielsweise Rotor-Stator-Mischer, Ultraschallgeräten, Strahldispergatoren oder Hochdruckhomogenisatoren.

Die organischen Lösungsmittel enthaltenden Suspensionen werden vorzugsweise so hergestellt, daß den wäßrigen Suspensionen das organische Lösungsmittel zugegeben wird und das Wasser durch geeignete Verfahren beispielsweise durch Destillation entfernt wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Keramiksinterkørpern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die erfindungsgemäßen Suspensionen gegebenenfalls zusammen mit anderen Keramikpulvern oder -suspensionen vor oder nach Entfernen des Dispergiermediums also von Wasser und/oder Lösungsmittel zu Grundkørpern oder Schichten, verarbeitet und anschließend sintert.

Als weitere Keramiken kommen in diesem Zusammenhang beispielsweise solche mit Teilchengrøßen von bis zu mehreren μm in Frage. Als Keramiken sind dabei insbesondere Al_2O_3 , TiC, SiC sowie Si_3N_4 zu nennen. Diese Keramikblends eignen sich hervorragend zur Herstellung von Keramiksinterkørpern oder -schichten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Keramik Suspensionen bzw. die trockenen oberflähenbelegten Keramikpulver können zwecks Herstellung von Grünkørpern bzw. Sinterkørpern oder -schichten auf verschiedene

Weise weiterverarbeitet werden. Beispielsweise kann man Extrusionsmassen herstellen, die nach der Extrusion zu fertigen Formkörpern gesintert werden können. Hierbei werden gewöhnlich pro 100 Gew.-Teile Extrusionsmassen 20 bis 80, insbesondere 30 bis 70 und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-Teile des erfindungsgemäßen Keramikpulvers (entweder als solches oder in Form einer z. B. wie oben beschriebenen Suspension, 10 bis 70, insbesondere 20 bis 60 und besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-Teile Dispergiemedium und 0,5 bis 20, insbesondere 2 bis 15, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-Teile Additive, die aus Bindemitteln, Plastifizierungsmitteln und Mischungen davon ausgewählt werden, eingesetzt.

Die erwähnten Bindemittel und Plastifizierungsmittel werden vorzugsweise aus modifizierten Cellulosen (z. B. Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose und Carboxymodiifizierte Cellulose), Polyalkylenglykolen (insbesondere Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, vorzugsweise mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 50 000), Dialkylphthalaten (z. B. Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dipropylphthalat und Dibutylphthalat) und Mischungen dieser Substanzen ausgewählt. Selbstverständlich können auch andere Binde- und Plastifizierungsmittel eingesetzt werden, wie z. B. Polyvinylalkohol etc.

Die obigen Bindemittel und Plastifizierungsmittel werden benötigt, um eine extrusionsfähige Masse und eine ausreichende Formstabilität nach der Formgebung zu gewährleisten.

Nach gründlicher Durchmischung der obigen Komponenten (z. B. in einer herkömmlichen Mischvorrichtung) kann ein Teil des Dispergiemediums (vorzugsweise unter reduziertem Druck) wieder entfernt werden, bis die Extrusionsmassen den gewünschten Feststoffgehalt aufweisen. Bevorzugte Feststoffgehalte der Extrusionsmasse liegen bei mindestens 30 und insbesondere mindestens 40 Vol.-%.

Andere bevorzugte Formgebungsverfahren sind die Elektrophorese, der Schlickerguß, der Schlickerdruckguß und das Filterpressen sowie Kombinationen von Elektrophorese und Schlickerguß, Schlickerdruckguß oder Filterpressen; ferner das Spritzgießen, Faserspinnen, Gel-Casting und Zentrifugieren. Mit diesen Formgebungsverfahren werden kompakte Formkörper mit hohen Gründichten erhalten. Ebenso ist es möglich, die Suspensionen für Beschichtungszwecke einzusetzen. Geeignete Beschichtungsverfahren sind z. B. Tauchen, Spin-coating, Rakeln, Streichen und die Elektrophorese. Als Substrate kommen z. B. Metalle, Keramiken, Hartmetalle, Glas und Cermets in Frage.

Die hergestellten Grünkörper bzw. Schichten können dann getrocknet und einer Sinterbehandlung unterzogen werden. Dabei hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die gewünschte Verdichtung bereits bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgt. Ferner werden überraschenderweise keine Sinteradditive benötigt. Die Sintertemperatur liegt gewöhnlich im Bereich von 0,4 bis 0,6 der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur. Dies ist deutlich niedriger als nach dem Stand der Technik, wo gewöhnlich Temperaturen nahe der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur, Sinteradditive und gegebenenfalls noch Druck benötigt werden.

Die erhaltenen Keramikinterkörper bzw. -schichten sind gekennzeichnet durch ein nanoskaliges Gefüge mit einer Korngröße unterhalb 100 nm, einer Dichte > 95% der Theorie und einer hohen Härte.

Die erfindungsgemäßen Keramikinterformkörper finden z. B. Anwendung als

- Bulk-Keramik z. B. für Schleifpulver;
- Beschichtungsmaterial für Metalle, Keramik und Glas für Dekorationszwecke, Verschleißschutz, tribologische Anwendungen, Korrosionsschutz, insbesondere als Schicht auf Schneidwerkzeugen und Schleifmitteln bzw. Schleifpulvern;
- Bestandteil in Keramik/Keramik-Kompositen. Als Matrixphase kommen insbesondere Al_2O_3 , TiC , SiC und Si_3N_4 in Frage.
- Bestandteil von Nanokompositen;
- Sinterhilfsmittel für gröbere Keramiken;
- Metall/Keramik-Komposite vom Typ Hartstoffe;
- Cermets;
- Mikroporöse Schichten für Filtrationszwecke, z. B. Mikro-Ultra-Nano-Filtration und Umkehrosmose.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne diese jedoch zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

2 g L-Arginin wurden in 250 mL eines Lösemittelgemisches aus Ethanol/Wasser (1 : 1) aufgelöst. Zu dieser Lösung wurden 10 g festes TiN (hergestellt nach dem CVR-Verfahren gemäß dem Verfahren nach US-A-5 472 477 mit einer Primärpartikelverteilung von 0,5 bis 30 nm) portionsweise unter intensiver Durchmischung (Magnetrührer) zugesetzt. Die Suspension wurde 5 Stunden bei etwa 90 bis 100°C unter Rückfluß erhitzt (Heizpilz). Anschließend wurde die Suspension über einen Rundfilter aus Celluloseacetat/Cellulosenitrat mit einer Porengröße von 0,45 µm mit einer Glasfritte abgesaugt und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen 10 Stunden bei 70°C im Trockenschrank getrocknet.

5 g des so modifizierten TiN-Pulvers wurden mit 50 mL Wasser aufgenommen und der pH-Wert mit verdünnter Ammoniaklösung auf pH = 9 eingestellt. Anschließend erfolgte eine 5-minütige Behandlung der Suspension mit einem Ultraschallfänger (Leistung: 200 Watt).

Zur Partikelcharakterisierung der Suspension wurde ein Aliquot mit der obengenannten Lösung verdünnt und der mittlere Partikeldurchmesser von TiN nach dem Verfahren der dynamischen Lichtstreuung (Streulichtverteilung) bestimmt. Es wurden 145 nm festgestellt. Mittels des Verfahrens der Ultrazentrifuge (Massenverteilung) wurden folgende Werte für die Massenverteilung ermittelt:

d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
52 nm	86 nm	145 nm

(Anm.: Als Teilchen sind hier die Primärpartikel und Agglomerate (bzw. Aggregate) zu verstehen).

Beispiel 2

Zu 150 mL einer 10%igen Ammoniaklösung wurden unter intensiver Durchmischung (Magnetrührer) 15 g festes TiN (hergestellt nach dem C_{VR}-Verfahren, siehe Beispiel 1, mit einer Primärpartikelverteilung von 0,5 bis 30 nm) portionsweise zugesetzt und während eines Zeitraums von 2 Stunden bei 80°C erhitzt. Anschließend wurde die Suspension über einen Rundfilter aus Celluloseacetat/Cellulosenitrat mit einer Porengröße von 1,2 µm mit einer Glasfritte abgesaugt. Der Filterkuchen wurde 10 Stunden bei 70°C im Trockenschrank getrocknet.

Der Cl-Gehalt an der Partikeloberfläche des vorbehandelten TiN konnte von 2,9 auf 0,8 Atom-% gesenkt werden. Die Analyse erfolgte durch ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), nach dem Verfahren der XPS (x-ray photoelectron spectroscopy).

2 g L-Arginin wurden in 250 mL eines Lösemittelgemisches aus Ethanol/Wasser (1 : 1) aufgelöst. Zu dieser Lösung wurden 10 g festes, nach obigem Verfahren durch NH₃, vorbehandeltes TiN portionsweise unter intensiver Durchmischung (Magnetrührer) zugesetzt. Die Suspension wurde 5 Stunden bei etwa 90 bis 100°C unter Rückfluß erhitzt (Heizpilz). Anschließend wurde die Suspension über einen Rundfilter aus Celluloseacetat/Cellulosenitrat mit einer Porengröße von 0,45 µm mit einer Glasfritte abgesaugt und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen 10 Stunden bei 70°C im Trockenschrank getrocknet.

5 g des so modifizierten TiN-Pulvers wurden mit 50 ml Wasser aufgenommen und der pH-Wert mit verdünnter Ammoniaklösung auf pH = 9 eingestellt. Anschließend erfolgte eine 5-minütige Behandlung der Suspension mit einem Ultraschallfinger (Leistung: 200 Watt).

Zur Partikelcharakterisierung der Suspension wurde ein Aliquot mit der obengenannten Lösung verdünnt und der mittlere Partikeldurchmesser von TiN nach dem Verfahren der dynamischen Lichtstreuung (Streulichtverteilung) bestimmt. Es wurden 138 nm festgestellt. Mittels des Verfahrens der Ultrazentrifuge (Massenverteilung) wurden folgende Werte für die Massenverteilung ermittelt:

d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
41 nm	70 nm	111 nm

(Anm.: Als Teilchen sind hier die Primärpartikel und Agglomerate (bzw. Aggregate) zu verstehen).

Patentansprüche

1. Nichtoxidische Keramiken aus BN oder aus der Gruppe der Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Elemente Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Si, Ge und Sn mit einer mittleren Primärteilchengröße von 0,1 bis 50 nm, deren Oberfläche mit wenigstens einer α -Aminosäure belegt ist.

2. Nichtoxidische Keramiken gemäß Anspruch 1, ausgewählt aus der Gruppe TiN, ZrN, TiC und SiC.

3. Nichtoxidische Keramiken gemäß Anspruch 1, ausgewählt aus der Gruppe TiN und TiC.

4. Nichtoxidische Keramiken gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß deren Oberfläche mit Arginin belegt ist.

5. Verfahren zur Herstellung nichtoxidischer Keramiken gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine nichtoxidische Keramik aus BN oder aus der Gruppe der Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Elemente Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Si, Ge und Sn mit einer mittleren Primärteilchengröße von 0,1 bis 50 nm in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur von 20 bis 150°C mit wenigstens einer α -Aminosäure behandelt und gegebenenfalls nach Filtration trocknet.

6. Nichtoxidische Keramiken aus BN oder aus der Gruppe der Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Elemente Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Si, Ge und Sn mit einer mittleren Primärteilchengröße von 0,1 bis 50 nm, die einen Gehalt an $-O^{\ominus}NH_4^{\oplus}$ -Gruppen von 50 bis 1000 µeq/g nichtoxidischer Keramik aufweisen.

7. Verfahren zur Herstellung von Keramiken gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens eine nichtoxidische Keramik aus BN oder aus der Gruppe der Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Elemente Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Si, Ge und Sn mit einer mittleren Primärteilchengröße von 0,1 bis 50 nm mit einer

wäßrigen NH_3 -Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 150°C behandelt.

8. Suspensionen, enthaltend wenigstens eine nichttoxische Keramik gemäß Anspruch 1 und Wasser und/oder organisches Lösungsmittel.

9. Verfahren zur Herstellung von Suspensionen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die nichttoxische Keramik gemäß Anspruch 1, in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel suspendiert.

10. Verfahren zur Herstellung von Keramiksinterkörper und -schichten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Suspensionen gemäß Anspruch 8, gegebenenfalls zusammen mit anderen Keramikpulvern oder -suspensionen, vor oder nach Entfernen des Dispergierrmediums (Wasser und/oder Lösungsmittel) zu Grünkörpern oder Schichten verarbeitet und anschließend sintert.

11. Keramiksinterkörper oder -schichten erhältlich gemäß dem Verfahren nach Anspruch 10.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -